

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192653

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 04-344819

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 24.12.1992

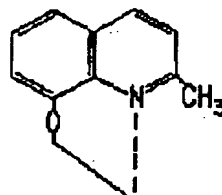
(72)Inventor : NAKANO TATSUO
KATO KAZUO
ASAI SHINICHIRO

(54) LUMINESCENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an element which can emit light at high luminance merely by the application of a low voltage and can emit blue light by using a luminescent material made of a specified compound.

CONSTITUTION: The element is prepared by sandwiching a luminescent material made of a compound of the general formula: $(X)_2Al-O-Al(X)_2$ (wherein X is a group represented by the structural formula) between two electrodes at least one of which is transparent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192653

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

Z 9159-4H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-344819

(22)出願日 平成4年(1992)12月24日

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 中野 辰夫

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 加藤 和男

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 浅井 新一郎

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 発光材料及び有機電界発光素子

(57)【要約】

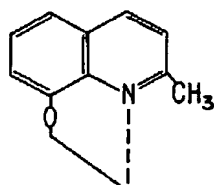
【目的】 高輝度で高性能な青色発光を発する発光材料化合物と該発光材料を電界発光層に含有した有機電界発光素子を得る。

【構成】 少なくとも一方が透明な電極間に下記〔化1〕に示す構造式で表される化合物を含有する電界発光層を挟着したことを特徴する。

【化1】 (X)₂-A1-O-A1-(X)₂

(上記構造式中のXは、〔化2〕で示す構造式で表される。)

【化2】



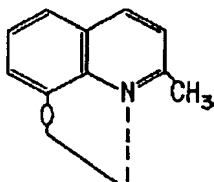
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記〔化1〕で示される構造式で表される化合物からなる発光材料。

〔化1〕(X), $A1-O-A1(X)$,

(上記構造式中のXは、〔化2〕で示される構造式で表される。)

〔化2〕



【請求項2】 少なくとも一方が透明である2つの電極間に請求項1に記載の〔化1〕で示される構造式で表される化合物を含有してなる電界発光層を設けたことを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発光材料及び有機電界発光素子に関するものであり、更に詳しくは、各種表示装置の発光体として用いられる特定の構造式を有する発光材料と、該発光材料を用いた有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子は、自己発光のために視認性が高く、また完全固体素子であるために耐衝撃性に優れる特徴を有しており、現在、無機発光体である $ZnS:Mn$ を用いた電界発光素子が実用化されている。しかしながら、このような無機の電界発光素子は、発光させる際の印加電圧が200V程度と高く、しかも、高周波電界を必要とするため、駆動方法が複雑となり、更に、高周波電界から発生する電磁波により表示装置の電子回路にソフトウェア等の重大な損傷を与える欠点がある。

【0003】一方、有機電界発光素子は、無機の電界発光素子に比較して印加電圧を大幅に低下させることができ、かつ、直流駆動ができるために各種の発光材料を用いたものが開発されつつある。例えば、ヴィンセッらは、既にアントラセンを発光体として電界発光素子を作製して、印加電圧30Vにて青色の可視発光を得ている (Thin Solid Films, 94 171 (1982))。

【0004】有機電界発光素子としては、最近、積層型電界発光素子として、正孔輸送層にジアミン誘導体、発光層にアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(以下 Alq^3 という)を用いたものが開発され、直流低電圧で高輝度の緑色発光を発するものが開示されている

(Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987))。更に、 Alq^3 の発光剤は、クマリン化合物をドーピングすることにより、 Alq^3 単独での電界発光色である緑色から電界発光色

を黄色あるいは赤色に変化させることができることが開示されている (J. Appl. Phys. 65(9), 1 May (1989))。このように Alq^3 を発光剤とする有機電界発光素子は、非常に高い輝度を示すが、その根拠は、固体における Alq^3 の蛍光が極めて強いことに起因しているものと考えられる。しかし、上記のドーピング技術では、 Alq^3 の緑色発光素子に匹敵する青色発光素子は作製できない欠点がある。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】ところで、一般に電界発光素子に用いられる発光材料は、固体状態で使用されるために、発光材料は、固体状態で蛍光を有することが重要な要素とされている。特に、発光材料が固体状態で発光強度が弱い場合には、電界発光素子の発光層として用いても発光輝度に大きな期待ができない。通常、発光材料は、溶液状態で蛍光を発しても、固体状態では蛍光を消失するものが多い。例えば、フルオレセイン、ローダミン系色素及びシアニン系色素等は、固体状態で会合性を有するために無蛍光性となるか、あるいは蛍光性が著しく低下する。また、ベリレン等は、通常、よく知られた結晶形で二量体となるために、蛍光性が急激に低下する欠点がある。青色蛍光を発する有機薄膜電界発光素子用の発光剤としては、ペンタフェニルペンタジエンがあるが、極めて低輝度の発光しか得られない欠点を有している。

30 【0006】このような状況下で、本発明者らは、固体状態で前記 Alq^3 に匹敵する蛍光性を示し、しかも低電圧印加するだけで高い輝度の発光を呈し、更に発光色が青色である有機電界発光素子を開発すべく鋭意研究した結果、特定の構造式を有する化合物が、固体状態で前記 Alq^3 と同様な蛍光主波長が474nmの青色で、輝度が Alq^3 の約2.7倍の高輝度を有する蛍光を放射する発光材料を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記〔化3〕で示される構造式で表される化合物からなる発光材料及び該発光材料を少なくとも一方が透明である2つの電極間に設けた電界発光層に含有させたことを特徴とする有機電界発光素子である。

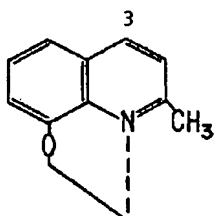
40 【0008】

〔化3〕(X), $A1-O-A1(X)$,

(上記構造式中のXは、〔化4〕で示される構造式で表される。)

【0009】

〔化4〕



【0010】本発明の発光材料となる化合物は、8-オキシキノリジンとアルミニウム化合物から合成することができる。

【0011】アルミニウム化合物は、具体的にはアルキルアルミニウム、アルコキシアルミニウム及び酢酸アルミニウム等が挙げられるが、安全性及び取扱いやすさの点で、アルコキシアルミニウムが好ましい。また、アルコキシアルミニウムは、例えばアセチルアセトナートで一部キレート化されていても差し支えない。

【0012】8-オキシキノリジンとアルミニウム化合物との化合物は、ヘキサン、ヘプタン及びトルエン等の炭化水素化合物からなる溶剤中で混合して化合物を合成した後、溶剤を除去して粉末の化合物を得るか、無溶剤で加熱反応させた反応生成物を真空中で加熱して、反

応と精製とを同時に行う合成方法で粉末の化合物を得ることができる。

【0013】このようにして得られた発光材料となる化合物は、〔化5〕に示す構造式を基本構造として、〔化7〕、〔化8〕、〔化9〕及び〔化10〕で表される構造式が挙げられる。

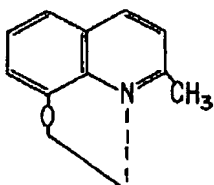
【0014】

〔化5〕(X)₂Al-O-Al(X)₂

(上記構造式中のXは、〔化6〕で示される構造式で表される。)

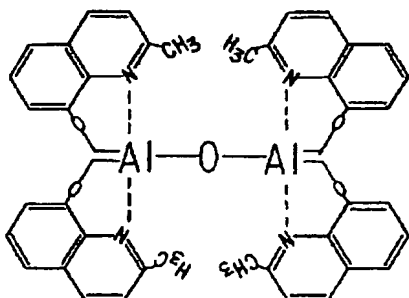
【0015】

〔化6〕



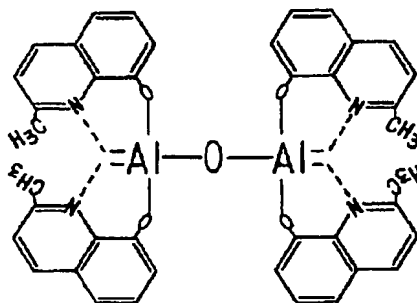
【0016】

〔化7〕



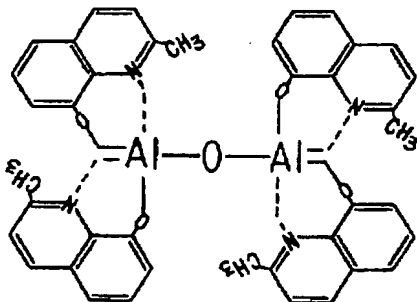
【0017】

〔化8〕



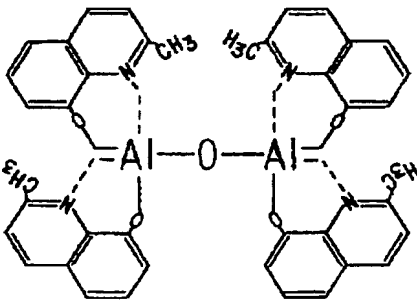
【0018】

〔化9〕



【0019】

〔化10〕



【0020】また、得られた発光材料となる化合物は、蛍光の主波長が474nmの青色を示すものであり、固体状態での蛍光輝度が、Alq₃に比較して約2.7倍の高輝度を有するものである。

【0021】次に、本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明である電極間に、薄膜状の正孔注入輸送層及び発光層を積層して挟着した構造物とするか、前記電極間に正孔注入輸送層、発光層及び電子注入輸送層を積層して挟着した構造物である。

【0022】正孔注入輸送層に用いる輸送剤の具体例としては、芳香族アミン誘導体、ポリフィリン誘導体、フタロシアニン化合物、ポリビニルカルバゾール、無定形P型シリコン及び無定形P型炭化シリコン等が挙げられる。

【0023】また、電子注入輸送層に用いる輸送剤の具体例としては、オキサジアゾール誘導体、オキシニアルミニウム錯体、無定形n型シリコン及び無定形n型炭化シリコン等が挙げられる。

【0024】発光層に用いる発光材料としては、前記に記載した化合物が用いられる。

【0025】次に、本発明の有機電界発光素子に用いる透明な電極としては、例えば、金及び白金等の超薄膜又は錫添加酸化インジウム（以下ITOという）等の酸化物薄膜が陽極電極として用いられる。

【0026】そして、陰極には、真空蒸着又はスパッタリング等で薄膜が形成できる固体金属、例えば、マグネシウム、インジウム等の単独金属薄膜、又は前記固体金属の共蒸着及び合金を使用しても差し支えない。更に、陰極に使用する金属は、仕事関数が小さくて有機化合物との接着性に優れていることが好ましい。

【0027】

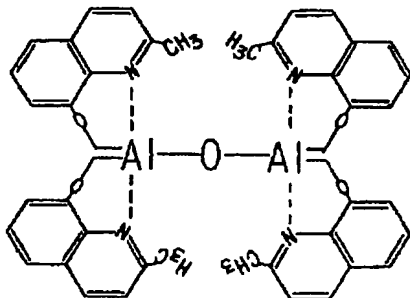
【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例1

攪拌機付0.3 lの容器にトルエン200 gを入れ、更に8-オキシキノリンとアルミニウム-ジ-ノルマルブトキシ-モノエチルアセトアセテートを、それぞれ3.2 gと3.0 gの割合で仕込んで室温で攪拌して溶解した。次に、この溶解液を室温で24時間放置した後、100mmHgの減圧下で溶解液を50~60℃に加熱しながら、トルエンを蒸発させて化合物を沈澱生成させた。得られた化合物をトルエンで洗浄して未反応物等の不純物を除去して真空乾燥を行い、淡黄色の粉末を得た。この粉末を精製してIR、NMR、MSの測定機器で分析した結果、〔化11〕に示す構造式で表されるミューオキソージ〔ビス（2-メチル-8-キノリノレート）アルミニウム〕であった。

【0028】

〔化11〕



【0029】更に、元素分析を行ったところ

Al: 7.6%

C: 68.6%

N: 8.0%

O: 11.4%

の割合を示した。また、この化合物は、真空昇華させると昇華温度330~360℃で昇華析出して青白色の強い蛍光を発した。

【0030】実施例2

10 基板ガラスに1000ÅのITO膜を形成した透明電極付ガラス基板（松崎真空社製）をアセトン中で超音波洗浄し、次いでエタノール中で煮沸処理を行い、更に、真空中で空気組成のプラズマ処理を行った。次に、この表面処理を行った透明電極付ガラス基板を真空装置にセットし、 5×10^{-6} torrの真空中でN,N'-ジフェニル（3-メチルフェニル）1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを500 Å蒸着し、引き続き本発明の発光剤Q₁A₀化合物を500 Å蒸着した。更に、マグネシウムと銀を10:1の原子比で2000Å共蒸着して有機薄膜電界発光素子を作製した。この有機薄膜電界発光素子を直流で駆動した結果、最高輝度6000cd/m²、主波長474 nmの青色発光が観察された。

【0031】比較例1

文献 Analytica Acta, 86(1976)237~245 に記載の方法で合成したトリス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリネート）アルミニウムを発光剤とした以外は、実施例1と同様の方法で有機薄膜電界発光素子を作製した。この有機薄膜電界発光素子を直流で駆動した結果、最高輝度は1500cd/m²、主波長515 nmの緑色発光であった。

【0032】比較例2

ペンタフェニルシクロペンタジエンを発光剤とした以外は、実施例1と同様な方法で有機薄膜電界発光素子を作製した。この有機薄膜電界発光素子を直流で駆動した結果、最高輝度は50cd/m²、主波長462 nmの青色発光であった。

【0033】

40 【発明の効果】以上説明したように、本発明によって得られた固体の青色蛍光輝度の高い発光剤を用いることにより、高輝度の有機電界発光素子が提供される。このように本発明は、有機電界発光素子を実用レベルまで引き上げることができ、その工業的価値が高い有用なものである。